Der Abbau der α-Truxillsäure

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Werner Keller

aus Offenbach a/M.

Rostock.

Rats- und Universitäts-Buchdruckerei Adlers Erben, G. m. b. H.

1929.

Referent: Professor Dr. R. Stoermer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem Vater.

Theoretischer Teil.

Beim Behandeln der aus den Truxill- und Truxinamidsäuren durch Abbau entstehenden Aminosäuren mit salpetriger Säure oder Nitrosylbromid fanden Stoermer und seine Mitarbeiter[1]) Oxysäuren neben Lactonen, die zunächst als Derivate der Diphenyl-oxy-cyclobutan-carbonsäuren angesehen wurden, sich bei weiteren Untersuchungen aber als Abkömmlinge der 3-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren charakterisieren ließen. Bei dem Abbau der obigen Aminosäuren aus Truxill- und Truxinsäuren war also unter Umlagerung eine Ringverengerung eingetreten im Sinne der Einwirkung von salpetriger Säure auf cyklische Amine[2]), und von den acht theoretisch möglichen stereoisomeren 3-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren waren die vier lactonbildenden cis-Oxysäuren beim Abbau von γ- und ε- bezw. β- und ζ-Aminosäure[3]), die ihrer Konfiguration nach ja alle selbst cis-Säuren sind, erhalten worden. Die vier entsprechenden nicht lactonbildenden trans-Oxysäuren sind nur durch Umlagerung der 3^c-Benzoxyl-2^c-phenyl-cyclopropan-1^c-carbonsäure[4]) (Oxysäure I a) bezw.

---

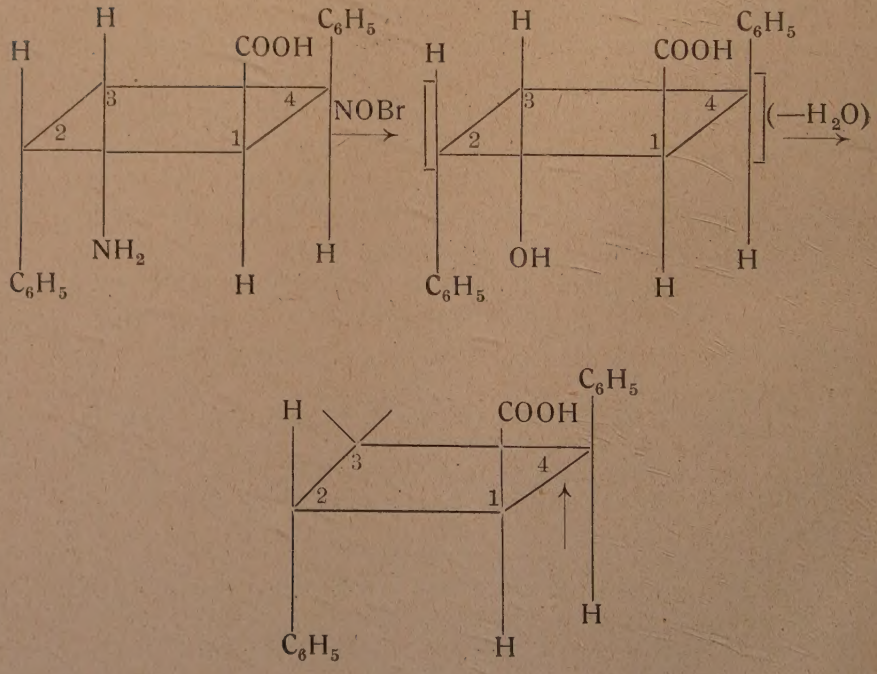
[1]) Stoermer und Schmidt, B. 58, 2717 (1925); Stoermer und Schenck, B. 60, 2566 (1927); Stoermer und Pansegrau, B. 60, 2588 (1927); Stoermer und Buschmann, B. 61, 2317 (1928); Stoermer und Rasenack, Diss. Rostock 1928.

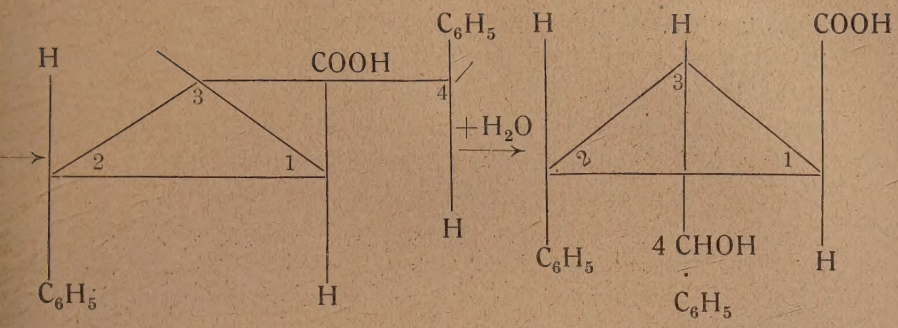
[2]) Demjanow, B. 40, 4961 (1907).

[3]) So mögen kurz die aus γ- bzw. ε-Truxillsäure wie aus β- und ζ-Truxinsäure gewonnenen Abbausäuren bezeichnet werden.

[4]) Stoermer und Schenck, B. 60, 2583 (1927).

durch Umlagerung der beiden den vier cis-Oxysäuren entsprechenden Ketonsäuren in die trans-Form und geeignete Reduktion zugänglich. Bei dem in vorliegender Arbeit untersuchten Abbau der aus α-Truxillsäure erhältlichen 2^t-4^c-Diphenyl-3^t-amino-cyclobutan-1^c-carbonsäure war dagegen in Bestätigung der Theorie von dem Uebergang des Vierrings in einen Dreiring die direkte Bildung einer trans-Oxysäure vom Typus der 3^t-Benzoxyl-2^t-phenyl-cyclopropan-1^c-carbonsäure unter der Voraussetzung zu erwarten, daß nach der Einwirkung von Nitrosylbromid die Lagerung der Phenylgruppe am Kohlenstoffatom 2 und der Carboxylgruppe am Kohlenstoffatom 1 die gleiche geblieben ist, gemäß folgendem Schema:





Um zu der als Ausgangsmaterial dienenden 2^t-4^c-Diphenyl-3^t-amino-cyclobutan-1^c-carbonsäure zu gelangen, wurde das Anhydrid der α-Truxillsäure nach den Angaben, von Stoermer, Wegner und Carl[1]) hergestellt, und dieses mit Ammoniak umgesetzt[2]). Die Reaktionsprodukte wurden in α-Truxillsäurediamid einerseits und α-Truxillamidsäure und α-Truxillsäure andererseits getrennt und das Säuregemisch, dessen Gehalt an α-Truxillamidsäure durch Titration ermittelt wird, dem Abbau nach A. W. Hofmann unterworfen.

Aus der beim Hofmannschen Abbau erhaltenen alkalischen Lösung läßt sich nun nicht nach erfolgter annähernder Neutralisation die freie α-Aminosäure mit Kohlensäure ausfällen, selbst nicht bei 24stündigem Einleiten, wie es bei den entsprechenden Aminosäuren aus γ- und ε-Truxillsäure[3]) geschieht. Eine Erklärung dafür ist wohl dadurch gegeben, daß die zur α-Truxillsäure gehörige α-Aminosäure als trans-Säure eine höhere Acidität besitzt als die entsprechenden cis-Säuren und infolgedessen nicht von der Kohlensäure in Freiheit gesetzt zu werden vermag. Die freie α-Aminosäure vom Smp. 212°, zu deren näherer Charakterisierung ihr Methylester vom Smp. 73° und ihre Mono-

[1]) B. 56, 1687 (1923).
[2]) B. 56, 1690 (1923).
[3]) Stoermer und Schenck, B. 60, 2575 (1927).

acetylverbindung vom Smp. 248° dargestellt wurden, ist auf dem Umweg über das schwer lösliche Hydrochlorid zugänglich. Da diese Aminosäure verschieden ist von der aus γ-Truxillamidsäure erhaltenen, so läßt sich der Schluß ziehen, daß sich beim Hofmannschen Abbau keine Aenderung der Asymmetrieverhältnisse am Kohlenstoffatom 3 vollzogen hat. Sonst hätte die γ-Aminosäure entstehen müssen, oder es wäre zwangsläufig anzunehmen, daß in beiden Fällen eine vollständige Umkehrung der Gruppen am Kohlenstoffatom 3 eingetreten sei.

Die freie α-Aminosäure wurde mit ätherischer Nitrosylbromidlösung behandelt, und die Reaktionsmasse mit verdünnter Sodalösung in die sauren und neutralen Bestandteile zerlegt. In den neutralen Bestandteilen ist das Lacton der 3^c-Benzoxyl-2^t-phenyl-cyclopropan-1^c-carbonsäure (Lacton II b) neben geringen Mengen des Kohlenwasserstoffs trans-trans-α, δ-Diphenyl-α, γ-butadiëns enthalten, deren Trennung durch Verseifung des ersteren mit alkoholischem Kali möglich ist. Es hat sich also dasselbe Lacton bzw. dessen Oxysäure gebildet, die sowohl beim Abbau der β-Truxinsäure[1]) wie der γ- und ε-Truxillsäure[2]) beobachtet wurde. In der Sodalösung liegt ein Säuregemisch vor, das durch fraktionierte Kristallisation 1. in die nicht lactonbildende Transoxysäure vom Smp. 186°, die sich mit der durch Umlagerung von 3^c-Benzoxyl-2^c-phenyl-cyclopropan-1^c-carbonsäure (Oxysäure I a) erhaltenen 3^t-Benzoxyl-3^t-phenyl-cyclopropan-1^c-carbonsäure[3]) (Oxysäure III a) identisch erwies, und 2. in eine stark ungesättigte Säure vom Smp. 148/49° zerlegt wird.

Bei der Einwirkung von Nitrosylbromid auf die α-Aminosäure hat also unter Ringsprengung zwischen den C-Atomen 1 und 4 nicht nur die Bildung die der Theorie

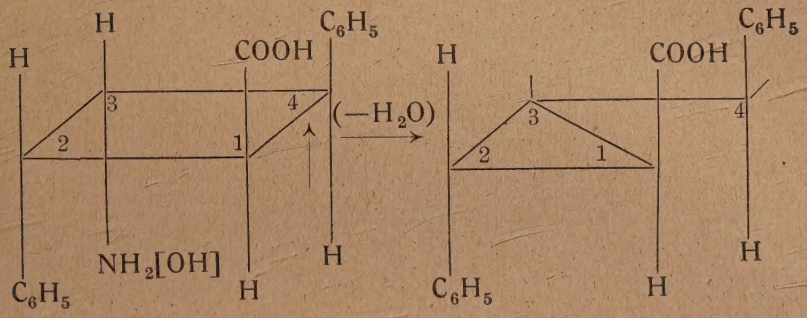
---

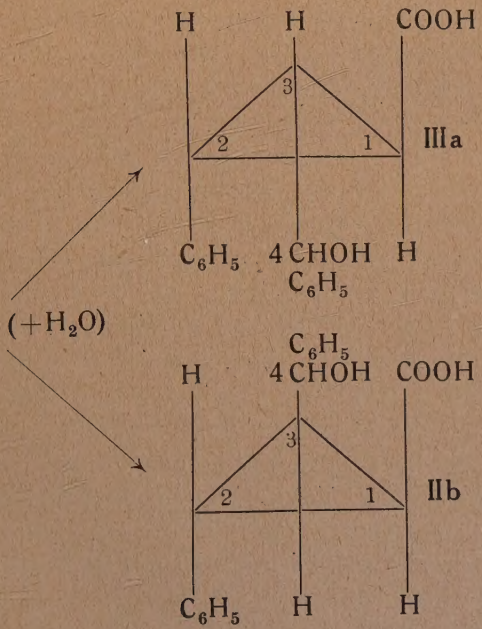
[1]) Stoermer und Pansegrau, B. 60, 2586 (1927);

[2]) Stoermer und Schenck, B. 60, 2575 (1927); Stoermer und Schenck, B. 61, 2317 (1928).

[3]) Stoermer und Schenck, B. 60, 2583 (1927).

nach vorauszusetzende Transoxysäure IIIa, sondern auch der Uebergang zur cis-Reihe unter Bildung der Oxysäure IIb bzw. deren Lacton stattgehabt, deren Entstehung mit der Konfigurationsformel der α-Säure ebensowohl vereinbar ist.





Waren somit die beim Abbau der α-Aminosäure mit Nitrosylbromid entstandenen Produkte in bezug auf ihre Zugehörigkeit — mit Ausnahme der ungesättigten Säure vom Smp. 148/49° — genau charakterisiert, so ließ sich doch ein gewisser Einblick in den Reaktionsmechanismus erst durch die Konstitutionsermittlung der ungesättigten Säure gewinnen.

Da dieser Körper durch fraktionierte Kristallisation des Säuregemisches nur mühsam und in geringen Mengen rein zugänglich ist, weil bei der Kristallisation schließlich ein nicht weiter zerlegbares Eutektikum erhalten wird, wurde zunächst versucht, ihn auf einfachere Weise herzustellen. Einen Hinweis für den einzuschlagenden Weg gab die Tatsache, daß die ungesättigte Säure vom Smp. 148/49° mit Alkalien Benzaldehyd abspaltet. Diesem Verhalten nach konnte kein Cyclopropanderivat mehr vorliegen, da bei diesen bis jetzt keine Benzaldehydabspaltung beobachtet wurde. Es war vielmehr auf eine eine Benzoxylgruppe enthaltende Säure mit offener Kette zu schließen, die aus einer der beiden beim Abbau der α-Aminosäure mit Nitrosylbromid entstandenen Benzoxyl-phenyl-cyclopropan-carbonsäuren durch Aufsprengung des Dreiringes gebildet sein mochte. Da ferner ebenso wie die ungesättigte Säure das Acetat der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure und die entsprechende Chlorverbindung, die durch Aufsprengung der Benzoxyl-phenyl-cyclopropan-carbonsäuren mit Eisessig bzw. Salzsäure erhalten wurden, mit Alkalien Benzaldehyd in Freiheit setzen, lag die Vermutung nahe, daß die drei Säuren nicht nur gleich konstituiert sind, sondern daß in der gesuchten Säure vom Smp. 148/49° die zu den beiden oben angeführten Säuren gehörige Oxysäure vorliege. Aus diesen Erwägungen heraus wurde die Verseifung des Acetats der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure unternommen.

Nach den Angaben von Stoermer und Buschmann[1]) wurde die Oxysäure IIb mit Eisessig und Schwefel-

[1]) B. 61, 2318 (1928).

säure unter Sprengung des Cyclopropanringes zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 in das Acetat der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure $C_6H_5 \cdot CH(OAc)CH(COOH) \cdot CH{:}CHC_6H_5$ übergeführt, und dieses Verfahren auch auf die Oxysäure IIIa übertragen, wobei die gleiche Säure entsteht. Die Acetylestersäure ist nun nicht in alkalischer Lösung verseifbar, da sie hierbei eine vollständige Spaltung derMolekel in Benzaldehyd, β-Benzalpropionsäure und Essigsäure erleidet[1]), ohne daß die als Zwischenprodukt entstanden zu denkende α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure isolierbar ist.

$$C_6H_5 \cdot CH(OAc)CH \cdot (COOH) \cdot CH{:}\ CH \cdot C_6H_5 + HOH \longrightarrow$$
$$[C_6H_5 \cdot CH(OH)CH \cdot (COOH) \cdot CH{:}\ CH \cdot C_6H_5] + CH_3COOH$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5\ CHO + C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Deshalb wurde die saure Verseifung des Acetats der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure mit Eisessig, Schwefelsäure und Wasser versucht, wobei bei Einhaltung einer bestimmten Konzentration des Verseifungsmittels und bei Temperaturen nicht über 100° der Ersatz der O-Acetylgruppe durch die Hydroxylgruppe ohne Zerfall der Molekel möglich ist, während bei höheren Temperaturen die so entstandene α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure unter Wasser- und Kohlensäureabspaltung quantitativ in den Kohlenwasserstoff Diphenylbutadiën übergeht.

$$C_6H_5 \cdot CH(OAc) \cdot CH(COOH) \cdot CH{:}\ CH \cdot C_6H_5 + HOH \longrightarrow$$
$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(COOH) \cdot CH{:}\ CH \cdot C_6H_5 + CH_3 \cdot COOH$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 + H_2O + CO_2.$$

Die so erhaltene Säure vom Smp. 148/49° erwies sich als mit der beim Abbau der α-Aminosäure mit Nitrosylbromid erhaltenen ungesättigten Säure identisch.

---

[1]) Stoermer und Buschmann, B. 61, 2314 (1928).

Von ihrer Konstitution läßt sich auf Grund der Entstehung durch Verseifung der Acetylestersäure und ihrer weiteren Ueberführung in den Kohlenwasserstoff Diphenylbutadiën nur soviel aussagen, daß es sich um eine offene Kette handelt, und daß die beiden Phenylgruppen durch 4 Kohlenstoffatome getrennt sein müssen, während die Stellung der Hydroxylgruppe sowie die Lage der Doppelbindung zunächst noch nicht sicher fixiert sind. Die Lage der Hydroxylgruppe ist aber auf Grund der Benzaldehydabspaltung, der die Säure in alkalischer Lösung ebenso wie die Acetylestersäure, aus der sie entstanden ist, unterliegt, wohl in β-Stellung zur Carboxylgruppe anzunehmen. Erhärtet wird dies durch die Ueberführung der ungesättigten Oxysäure mittels katalytischer Hydrierung unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff in die α-Benzoxyl-γ-phenyl-buttersäure vom Smp. 112°, welche von Buschmann[1]) durch Verseifen des Acetats dieser Oxysäure erhalten wurde:

$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(COOH) \cdot CH{:}\ CH \cdot C_6H_5 + H_2 \longrightarrow$$
$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 — C_6H_5.$$

Versuche, die ungesättigte Oxysäure rückwärts zu acetylieren, schlugen fehl. Sowohl bei Einwirkung von Acetanhydrid und Schwefelsäure, als auch bei Einwirkung von Acetanhydrid allein entsteht ebenso wie bei dem Versuch einer milden Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridinlösung α, β-Dibenzalpropionsäure vom Smp. 168°.

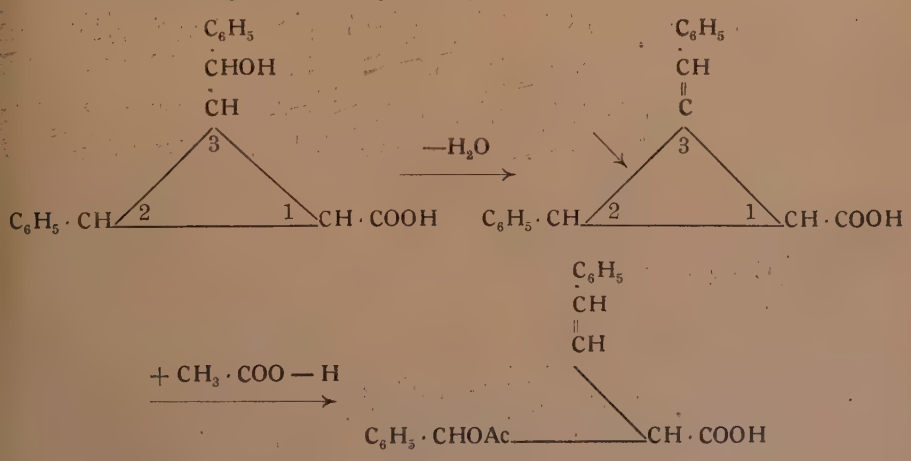
$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(COOH) \cdot CH{:}\ CH \cdot C_6H_5 - HOH \longrightarrow$$
$$C_6H_5 \cdot CH{:}\ C(COOH) \cdot CH{:}\ CH \cdot C_6H_5.$$

Das Essigsäureanhydrid hat also selbst unter den mildesten Bedingungen nicht acetylierend, sondern lediglich im Sinne einer Wasserabspaltung auf die ungesättigte Oxysäure eingewirkt, und die Bildung der α, β-Dibenzalpropionsäure ist daher als ein weiterer Beweis für die Lage der

[1]) Stoermer und Schenck, B. 61, 2319 (1928).

Hydroxylgruppe in β-Stellung anzusehen, da es ein bekanntes Charakteristikum der β-Oxysäuren ist, Wasser unter Bildung ungesättigter Säuren abzuspalten. Die Lage der zweiten Doppelbindung in der α, β-Dibenzalpropionsäure kann dagegen als Hinweis dafür betrachtet werden, daß wohl auch in der ungesättigten Oxysäure die Doppelbindung in β, γ-Stellung liegt, wenn man die unwahrscheinliche Annahme ausschaltet, daß bei der Verseifung der Acetylestersäure eine Verschiebung nach α, β und dann bei der darauf folgenden Wasserabspaltung eine Rückwanderung in die β, γ-Stellung unter Bildung eines konjugierten Systems erfolgt sei.

Daß die freie ungesättigte Oxysäure sich nicht rückwärts acetylieren läßt, gibt noch insofern einen Aufschluß über den Reaktionsmechanismus bei den Ringsprengungen der 3-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren mit Eisessig und Schwefelsäure, als sie nicht als Zwischenprodukt angenommen werden darf. Findet zunächst Wasserabspaltung unter Bildung einer semicyklischen Doppelbindung statt, so erfolgt dann die Ringsprengung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 unter direkter Anlagerung der Essigsäure, aber nicht der Bestandteile des Wassers mit nachfolgender Acetylierung.



Gelingt somit die Acetylierung der freien ungesättigten Oxysäure nicht, so ist die Reacetylierung wohl aber mit dem aus ihr mit Diazomethan erhaltenen Methylester vom Smp. 92/93° durchführbar. Mit Essigsäureanhydrid in Pyridinlösung wird schon nach einigem Stehen in der Kälte der auch von Schenck[1]) direkt aus der Acetylestersäure mit Diazomethan hergestellte Methylester des Acetats der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure vom Smp. 87° erhalten.

$$C_6H_5 \cdot CH(OH)CH(COOCH_3) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 + (CH_3CO)_2O \longrightarrow$$
$$C_6H_5 \cdot CH(OAc) \cdot CH(COOCH_3)CH : CH \cdot C_6H_5 + CH_3 \cdot COOH$$

Mit der Veresterung der Carboxylgruppe muß also gleichzeitig eine Stabilisierung der Molekel eingetreten sein, da sich der Ester nicht nur bei der Umsetzung mit Essigsäureanhydrid anders verhält wie die freie Säure, sondern auch die Fähigkeit verloren hat, in alkalischer Lösung Benzaldehyd abzuspalten.

Durch die Identität des bei der Reacetylierung erhaltenen Esters mit dem Ester des Acetats der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure wird gleichzeitig die Vermutung nahegelegt, daß die Lage der Doppelbindung in der Acetylestersäure und in der ungesättigten Oxysäure die gleiche ist. Die Annahme einer wechselseitigen Verschiebung der Doppelbindung bei der Verseifung der ungesättigten Oxysäure und der Reacetylierung ihres Esters dürfte auf Grund der bereits erwähnten Versuchsbedingungen, bei welchen gearbeitet wurde, nicht gerechtfertigt sein.

Um einen weiteren Beweis für die Lage der Doppelbindung in der ungesättigten Oxysäure zu finden, wurde versucht, durch Oxydation zu dem von Wieland[2]) zuerst dargestellten δ-Keto-α,δ-diphenyl-α-buten unter der Voraussetzung zu gelangen, daß die intermediär entstehende β-Ketonsäure unter Kohlensäureabspaltung in das Phenylisocrotonphenon übergehe.

---

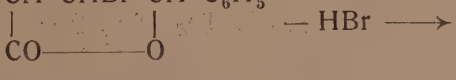
[1]) Stoermer und Schenck, B. 61, 2318 (1928).
[2]) B. 40, 4830 (1908).

$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(COOH) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 \longrightarrow$
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(COOH)CH : CH \cdot C_6H_5 \longrightarrow$
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 + CO_2$.

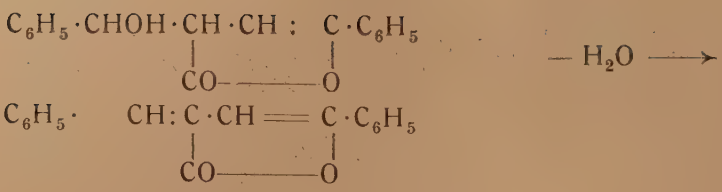
Dieser Körper konnte aber bei der Oxydation der ungesättigten Oxysäure mit Eisessig und Chromsäureanhydrid nicht isoliert noch an seiner für ihn charakteristischen Farbreaktion[1]) nachgewiesen werden. Bei der Oxydation wurde lediglich neben der Bildung von α, β-Dibenzalpropionsäure und Diphenylbutadiën die Entwicklung von Benzaldehyd beobachtet. Das Mißlingen der Oxydation ist wohl in erster Linie darauf zurückzuführen, daß die ungesättigte Oxysäure ein viel zu labiler und in anderer Richtung viel zu reaktionswilliger Körper ist, um in freiem Zustande in das Keton übergeführt werden zu können.

Dagegen führte eine andere Reaktion, die mit der ungesättigten Oxysäure vorgenommen wurde, zur eindeutigen Feststellung der Lage der Doppelbindung. Wird nämlich die freie Oxysäure mit 2 Atomen Brom in Chloroform behandelt, so ist neben der Entfärbung der Bromlösung eine deutliche Bromwasserstoffentwicklung zu beobachten und aus dem fest isolierbaren, nicht einheitlich schmelzenden Bromadditionsprodukt wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat das von Thiele[2]) aus Dibenzalpropionsäure und Brom und nachheriges Behandeln mit alkoholischem Natriumacetat dargestellte gelbe 1-Benzal-3-phenyl-isocroton-lacton vom Smp. 152° erhalten. Die Bildung dieses Lactons ist wohl über das intermediär entstehende Dibromid der Oxysäure und das Oxybromlacton anzunehmen.

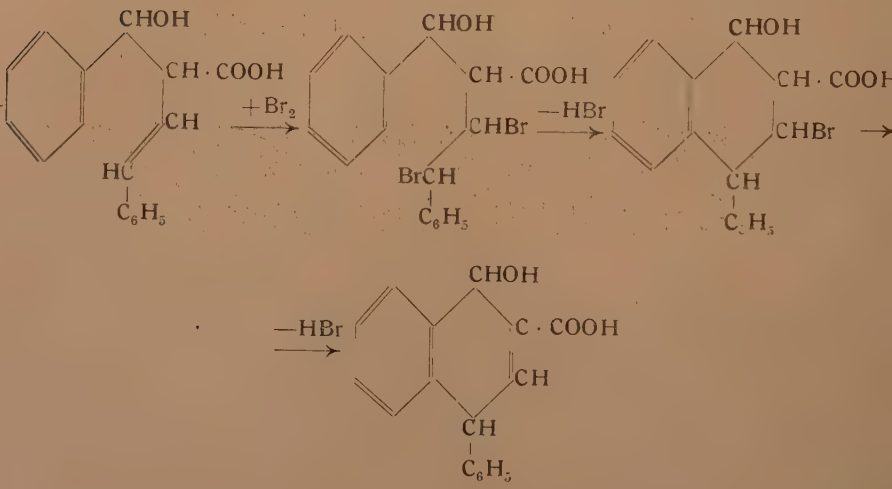
$C_6H_5CHOH \cdot CH(COOH)CH : CH \cdot C_6H_5 + Br_2 \longrightarrow$
$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(COOH) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5 - HBr \longrightarrow$



[1]) l. c.
[2]) A. 306, 157 (1899).



Neben diesem gelben Lacton konnte einmal noch eine geringe Menge einer ungesättigten bromfreien Säure vom Smp. 168/69° isoliert werden, die unter allem Vorbehalt vielleicht als ein Derivat einer Dihydronaphtalincarbonsäure angesehen werden darf, wenn sich bei der Einwirkung von Brom auf die ungesättigte Oxysäure die Bromwasserstoffabspaltung unter Ringbildung vollzogen haben sollte.



Gestützt wird diese Vermutung durch die von Thiele[1]) beobachtete Ringschließung der der ungesättigten Oxysäure völlig analog konstituierten Benzyl-phenyl-isocrotonsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ beim Behandeln mit Brom zur 1-Phenyl-1,4-dihydronaphtalincarbonsäure.

[1]) A. 306, 227 (1899).

Mit der Ueberführung der ungesättigten Oxysäure in das seiner Konstitution nach feststehende gelbe 1-Benzal-3-phenyl-isocrotonlacton ist die Lage der Doppelbindung endgültig in β, γ-Stellung anzunehmen, und da die bereits erwähnten Versuche zum Nachweis der Stellung der Hydroxylgruppe zur eindeutigen Festlegung dieser Gruppe in β-Stellung führten, muß auch der beim Abbau der α-Aminosäure mit Nitrosylbromid erhaltenen Säure die Konstitution der α-Benzoxyl-β-benzal-propionsäure zuerkannt werden:

$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$$

Ebenso wie die α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure bildet auch ihr Acetat bei der Einwirkung von 2 Atomen Brom und Behandlung des hierbei ölig erhaltenen Bromadditionsproduktes mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat das gelbe 1-Benzal-3-phenyl-isocrotonlacton, das allerdings hier schon gewonnen werden kann, wenn das Oel mit verdünnter Sodalösung gekocht wird. In der Acetylestersäure, die unter Sprengung des Cyclopropanringes der Oxysäuren IIb und IIIa in Eisessig Schwefelsäure entsteht, ist daher ebenfalls die Lage der Doppelbindung in β, γ-Stellung anzunehmen.

War somit die Frage der Konstituierung über die beim Abbau der α-Aminosäure mit Nitrosylbromid erhaltene ungesättigte Oxysäure restlos geklärt, so ließ sich doch zunächst über die Art ihrer Entstehung keine weitere Aussage machen, da, wie oben angeführt, nicht angenommen werden kann, daß sich die Oxysäuren IIb und IIIa direkt unter Wasserabspaltung und Sprengung des Cyclopropanringes zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 und nachheriger Anlagerung von Wasser zur α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure umwandeln. Eine Erklärung wurde jedoch gefunden durch die Umsetzung, die die ungesättigte Oxysäure in ätherischer Lösung mit trockenem Bromwasserstoff zeigt. Es wird dabei eine

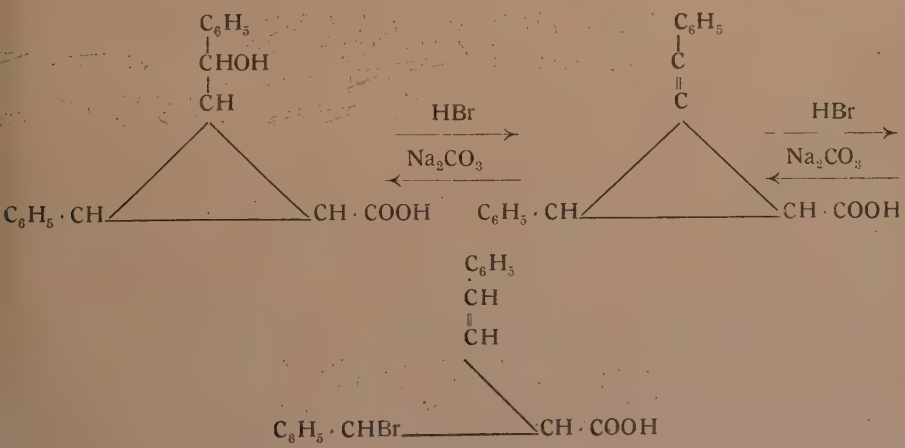
gebromte Säure vom Smp. 167° erhalten, die sich als identisch erwies mit den durch dieselbe Reaktion erhaltenen gebromten Säuren aus den Oxysäuren IIb und IIIa. Dem gebromten Körper kommt zweifellos die Konstitution einer α-(α'-Brombenzyl)-β-benzalpropionsäure zu, da Buschmann[1]) die Konstitutionsaufklärung der entsprechenden gechlorten Säure, die aus der Oxysäure IIb mit trockenem Salzsäuregas erhalten wird, durchgeführt hat. Die Entstehung der gebromten Säure ist so zu denken, daß in der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure die Hydroxylgruppe durch Brom ersetzt worden ist, während bei den beiden stereoisomeren 3-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren Wasserabspaltung und Sprengung des Cyclopropanringes zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 und nachherige Anlagerung von Bromwasserstoff stattgefunden hat. Eine Rückverwandlung der gebromten Säure sowie des aus ihr mit Diazomethan hergestellten Methylesters vom Smp. 118/19° zur ungesättigten Oxysäure bzw. deren Ester durch Schütteln in methylalkoholischer Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd ist jedoch nicht möglich. Wohl aber wird die α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure zurückgewonnen durch Verseifung der gebromten Säure analog der Acetylestersäure mit Eisessig, Schwefelsäure und Wasser.

Der gechlorten und gebromten Säure sowie der Acetylestersäure und der ungesättigten Oxysäure liegt demnach die gleiche Konstitution zugrunde, was sich sowohl aus ihrer Herstellung wie aus den Versuchen ihrer gegenseitigen Ueberführbarkeit ineinander ergibt. Wie bereits erwähnt, gibt die Acetylestersäure wie die gebromte Säure bei der sauren Verseifung α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure; umgekehrt läßt sich die ungesättigte Oxysäure direkt wieder bromieren und ihr Ester in Pyridinlösung reacetylieren. Durch Behandlung der Acetylestersäure mit trockenem Salzsäuregas wird die gechlorte Säure vom Smp. 156° er-

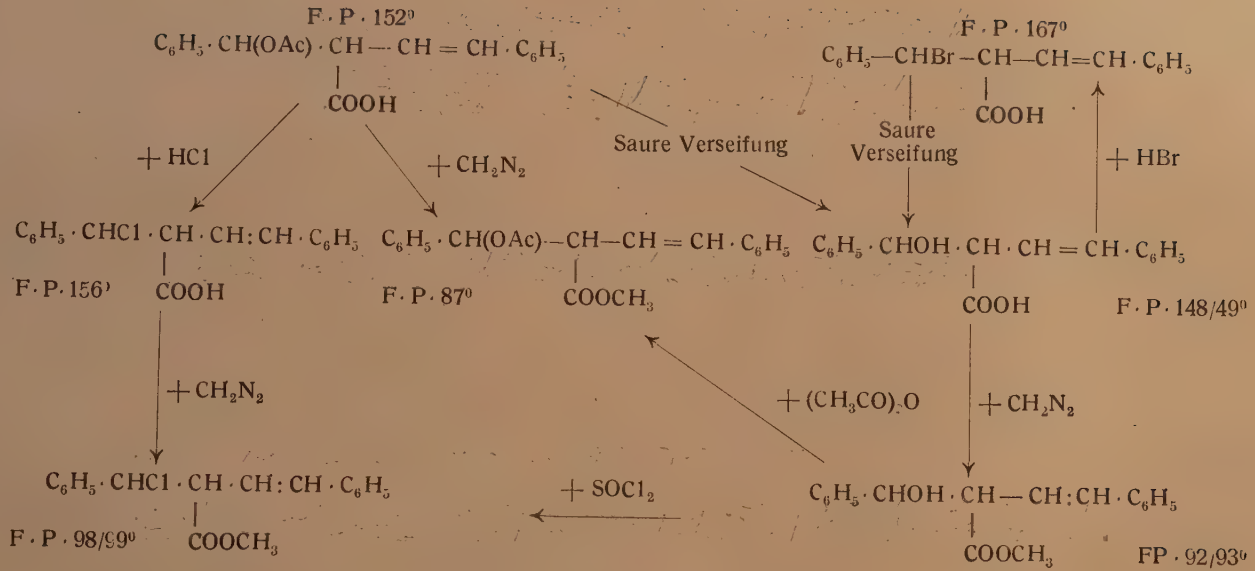
[1]) Stoermer und Schenck, B. 61, 2313 (1928).

halten, die allerdings nicht direkt aus der ungesättigten Oxysäure mit trockener Salzsäure zugänglich ist, wohl aber läßt sich der Methylester der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure mit Thionylchlorid in einer Lösung von Pyridin und Aether zu dem von Schenck[1]) zuerst hergestellten Methylester der α-(α'-Chlorbenzyl)-β-benzalpropionsäure vom Smp. 98/99° umwandeln. Die Ueberführung der Säuren bzw. Ester ineinander wird durch folgendes Schema veranschaulicht: (Siehe Figur Seite 20.)

Die α-(α'-Brombenzyl)-β-benzalpropionsäure geht in völliger Analogie wie die entsprechende gechlorte und acetylierte Säure und die α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure durch Erhitzen mit Eisessig Schwefelsäure in den Kohlenwasserstoff Diphenyl-butadiën über und spaltet ferner mit Soda Benzaldehyd ab. Beim Kochen mit Sodalösung findet aber gleichzeitig neben der Bildung von Diphenylbutadiën und Benzaldehyd Ringschließung unter Bildung der Oxysäure IIb statt. Ausgehend von der Oxysäure IIIa über die gebromte Säure zur Oxysäure IIb ist demnach ein Uebergang von der Trans- zur Cisreihe gegeben.



[1]) Stoermer und Schenck, B. 61, 2322 (1928).


F · P · 152°
C6H5 · CH(OAc) · CH — CH = CH · C6H5
COOH
+ HCl
+ CH2N2
Saure Verseifung
F · P · 167°
C6H5—CHBr—CH—CH=CH · C6H5
COOH
Saure Verseifung
+ HBr
C6H5 · CHCl · CH · CH : CH · C6H5
F · P · 156°
COOH
C6H5 · CH(OAc)—CH—CH = CH · C6H5
F · P · 87°
COOCH3
C6H5 · CHOH · CH · CH = CH · C6H5
COOH
F · P · 148/49°
+ CH2N2
+ (CH3CO)2O
+ CH2N2
C6H5 · CHCl · CH · CH : CH · C6H5
F · P · 98/99°
COOCH3
+ SOCl2
C6H5 · CHOH · CH — CH : CH · C6H5
COOCH3
FP · 92/93°

Ein ähnliches Verhalten zeigt nach Buschmann[1]) die α-(α'-Chlorbenzyl)-β-benzalpropionsäure, die ebenfalls die Oxysäure IIb zurückliefert und nach den Angaben von Kohler[2]) die durch Aufsprengung der 3-Benzoyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäure mit Salzsäure dargestellte β-Ketonsäure, die ebenfalls zum Cyclopropanderivat rückverwandelbar ist.

Durch die Möglichkeit, die α-(α'-Brombenzyl)-β-benzalpropionsäure in saurer Lösung zur α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure zu verseifen, ist ein Hinweis gegeben sowohl für die Bildungsweise der ungesättigten Oxysäure wie für den wahrscheinlichen Reaktionsmechanismus beim Behandeln der α-Aminosäure mit Nitrosylbromid. Als Hauptreaktion während des Abbaus muß wohl zunächst der Ersatz der Aminogruppe durch Hydroxyl unter gleichzeitiger Ringverengerung angesehen werden, wobei die aus der Konfigurationsformel der α-Säure gegebene Bildung der Oxysäuren IIIa und IIb stattfindet. Durch die Einwirkung von freiwerdendem Bromwasserstoff auf die beiden Oxysäuren dürfte gleichzeitig neben der Lactonisierung der Oxysäure IIb eine Nebenreaktion im Sinne der Aufsprengung der Oxysäuren zur α-(α'-Brombenzyl)-β-benzalpropionsäure und deren teilweiser Verseifung zur α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure anzunehmen sein. Bestärkt wird diese Ansicht noch durch die Tatsache, daß zu dem Abbau von 1 Mol Aminosäure beinahe 3 Mol Nitrosylbromid statt theoretisch 1 Mol notwendig ist. Die gebromte Säure konnte während des Abbaus infolge der Behandlung der Reaktionsmasse mit Soda nicht isoliert werden, da sie hierbei, wie bereits erwähnt, in Oxysäure IIb und Diphenylbutadiën übergeht.

---

[1]) Stoermer und Schenck, B. 61, 2313 (1928).

[2]) Kohler, Journ. Am. chem. Soc. 41, 1093 (1919), C. 1919 III 793.

Beschreibung der Versuche.

Umsetzung des α-Truxillsäureanhydrids mit Ammoniak zu α-Truxillsäurediamid, α-Amidsäure und α-Säure und Titration des Säuregemisches.

20 g α-Säuredichlorid[1]) (s. u.) werden mit 21 g gutgetrocknetem und fein pulverisiertem α-truxillsaurem Natrium in 300 ccm wasserfreiem Benzol oder Xylol 20 Stunden auf die Siedetemperatur des Lösungsmittels im Oelbad erwärmt. Die Lösung zeigt nach Ablauf dieser Zeit keine Chlorreaktion am Kupferdraht mehr. Hierauf wird ohne vorher von ausgefallenem Kochsalz zu filtrieren eine halbe Stunde lang in die noch heiße Lösung über Natronkalk getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet und eine weitere halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde von dem Niederschlag abfiltriert und mit 10 %igem Ammoniak kurz aufgekocht, filtriert und gut mit Ammoniak nachgewaschen. Es hinterblieben 7,8 g α-Säurediamid, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Smp. 265° zeigt. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt mit verdünnter Salzsäure das Gemisch von α-Truxillamidsäure und α-Truxillsäure aus (27,6 g). Zur Bestimmung des Gehaltes an Mono- und Dicarbonsäure wurde eine Probe des Gemisches in Alkohol gelöst, aufgekocht und nach dem Erkalten mit 1/10 n Kalilauge titriert, wobei Phenophtalëin als Indikator benutzt wurde.

Bei einer Einwage von 0,2427 g Säuregemisch in 40 ccm Alkohol wurden 11,54 ccm 1/10 n KOH (log F = 0,998333-1)

[1]) Stoermer und Bartels, Dissertation Rostock 1924.

zur Neutralisation verbraucht, was einem Gehalt des Gemisches an α-Truxillamidsäure von 59,53 % entspricht. Der Gehalt an α-Truxillamidsäure betrug bei einer größeren Versuchsreihe konstant rund 60 %.

Erwähnt sei noch, daß die Bildung des Dichlorids der α-Säure[1]), das mit dem Natriumsalz der α-Truxillsäure zum Anhydrid umgesetzt wird, sich nur quantitativ gestalten läßt, wenn das zur Reaktion verwandte Thionylchlorid nach dem Verfahren von Besthorn[2]) durch Destillation über Chinolin einer besonderen Reinigung unterworfen wird.

Abbau der α-Truxillamidsäure nach A. W. Hofmann zum Hydrochlorid der 2^t-4^c-Diphenyl-3^t-amino-cyclobutan-1^c-carbonsäure.

80 g Säuregemisch, dessen durch Titration ermittelter Prozentgehalt an α-Truxillamidsäure 59,7 % beträgt, was einem Reingehalt an α-Truxillamidsäure von 47,76 g entspricht, wurde mit 680 ccm einer halbnormalen Hypochloritlösung, die nach den Angaben von Gräbe[3]) hergestellt wird, übergossen. Das Säuregemisch löst sich unter Erwärmung in der Hypochloritlösung sofort klar auf und wird 2—3 Stunden auf 35—38° gehalten. Eine höhere Temperatur bewirkt leicht Zersetzung. Gegen Ende der Reaktion tritt eine leichte Gelbfärbung und Trübung ein, weshalb zunächst von den geringen Ausscheidungen abfiltriert wird. Dann wird die Lösung mit 10 %iger Salzsäure angesäuert, aufgekocht und von der ausgefallenen α-Truxillsäure abfiltriert. Das wasserklare Filtrat wird mit einer größeren Menge konz. Salzsäure versetzt und bereits während des Erkaltens scheidet sich das Hydrochlorid der α-Aminosäure in großen langen Nadeln aus. Die Ausbeute an Hydrochlorid beträgt 41 g = 83,5 % der Theorie. Das

---

[1]) Bartels, Diss. Rostock 1924.
[2]) M. 34, 569 (1913); B. 42, 2697 (1909).
[3]) B. 35, 2573 (1902).

Hydrochlorid ist leicht aus Wasser und Salzsäure umfällbar. Es schmilzt rein bei 280° unter Zersetzung.

Analysen:

a) Chlor-Bestimmung nach Carius.

0,1040 g Substanz — 0,0480 g AgCl
$C_{17}H_{18}O_2N$ Cl(303,61) — Ber.: 11,68 % Cl
Gef.: 11,42 % Cl

b) C, H-Bestimmung

0,2406 g Substanz — 0,5874 g CO_2 — 0,1267 g H_2O
$C_{17}H_{18}O_2N$ Cl(303,61) — Ber.: 67,19 % C 5,97 % H
Gef.: 66,58 % C 5,89 % H

c) N-Bestimmung

0,2026 g Substanz — 8,5 ccm N(21° 763,5 mm)
$C_{17}H_{18}O_2N$ Cl (303,61) — Ber.: 4,61 % N
Gef.: 4,88 % N

Darstellung der freien α-Aminosäure. F. P. 212°.

Die freie α-Aminosäure wird aus ihrem Hydrochlorid durch genaue Neutralisation mit ½ Mol wasserfreier Soda erhalten. 4 g Hydrochlorid wurden mit 0,6986 g wasserfreier Soda, die mit gerade soviel Wasser versetzt wurde, daß Lösung eintrat, übergossen und kurz aufgekocht. Bei dem Erkalten scheidet sich die freie α-Aminosäure in drusenförmigen Nädelchen quantitativ aus. Die so erhaltene Säure kristallisiert mit 3 Mol Kristallwasser. Beim Liegen an der Luft tritt sehr bald teilweise Verwitterung ein und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol und Stehen im Vakuum-exsikkator wird die wasserfreie Säure erhalten, die bei 212° unter Aufschäumen schmilzt. Die α-Aminosäure ist verhältnismäßig schwer löslich in Wasser; unlöslich in: Aether, Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform; schwer löslich in absolutem Alkohol, Methanol; leicht löslich in Propylalkohol und besonders in Amylalkohol.

Analysen:

I. der wasserhaltigen Aminosäure.

a) N-Bestimmung:

0,2571 g Substanz — 10,4 ccm N (24° 747 mm)
$C_{17}H_{17}O_2N + 3\ H_2O$ (321,19) Ber.: 4,36 % N
Gef.: 4,57 % N

II. der wasserfreien Aminosäure.

a) C,H-Bestimmung:

0,2606 g Substanz — 0,7282 g CO_2 — 0,1526 g H_2O
$C_{17}H_{17}O_2N$ (267,15) Ber.: 76,36 % C; 6,42 % H
Gef.: 76,21 % C; 6,55 % H

b) N-Bestimmung:

0,2346 g Substanz — 10,85 ccm N (23° 752,5 mm)
$C_{17}H_{17}O_2N$ (267,15) Ber.: 5,24 % N
Gef.: 5,28 % N

Methylester der α-Aminosäure. Smp. 73°.

1,6 g Hydrochlorid der α-Aminosäure in 30 ccm Methanol werden unter Eiskühlung mit getrocknetem Salzsäuregas gesättigt (ca. 1 Stunde) und darauf 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird der größte Teil des Methanols abgedampft, und das Reaktionsgemisch in eis-gekühltes wässeriges Ammoniak gegossen, wobei sich der Methylester sofort fest ausscheidet. Ausbeute fast quantitativ. Der Methylester wird aus Petroläther dreimal umkristallisiert und schmilzt dann rein bei 73°. Er ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Petroläther, Ligroin. Sein salzsaures Salz wird in salzsaurer Lösung in Form feiner Nädelchen erhalten.

Analysen:

a) C,H-Bestimmung:

0,2508 g Substanz	0,7083 g CO_2	0,1558 g H_2O
$C_{18}H_{19}O_2N$ (281,16)	Ber.: 76,83 % C;	6,81 % H
	Gef.: 77,02 % C;	6,95 % H

b) N-Bestimmung:

0,1500 g Substanz	6,9 ccm N (20° 747 mm)
$C_{18}H_{19}O_2N$ (281,16)	Ber.: 4,98 % N
	Gef.: 5,26 % N

Monoacetylverbindung der α-Aminosäure. F. P. 248°.

2 g α-Aminosäure wurden ½ Stunde mit 15 g Acetanhydrid gekocht. Nach dem Erkalten wurde Wasser zugesetzt, und nachdem sich das Essigsäureanhydrid gelöst hatte, schied sich die Acetylverbindung kristallin ab. Die Rohausbeute beträgt 2,2 g = 95,5 % der Theorie. Umkristallisiert aus absolutem Alkohol schmilzt die Monoacetylverbindung bei 248°.

Analysen:

a) C,H-Bestimmung:

0,2052 g Substanz	0,5534 g CO_2	0,1134 g H_2O
$C_{19}H_{19}O_3N$ (309,16)	Ber.: 73,74 % C;	6,19 % H
	Gef.: 73,55 % C;	6,18 % H

b) N-Bestimmung:

0,2061 g Substanz	8,5 ccm N (23° 754,5 mm)
$C_{19}H_{19}O_3N$ (309,16)	Ber.: 4,53 % N
	Gef.: 4,72 % N

Abbau der α-Aminosäure mit Nitrosylbromid.

Das zur Reaktion verwandte Nitrosylbromid wird hergestellt durch Einwirkung von mit Natronlauge und Wasser

gewaschenem Stickoxyd aus Kupferspänen mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 auf eine stark gekühlte ätherische Bromlösung. Zur vollständigen Umsetzung von 1 Mol α-Aminosäure sind beinahe 3 Atome Brom notwendig.

20 g α-Aminosäure werden mit Aether aufgeschwemmt und in eine Kältemischung gestellt. Zu dieser Suspension wird unter ständigem Umschütteln tropfenweise eine ebenfalls stark gekühlte ätherische Nitrosylbromidlösung zugesetzt, die aus 16 g Brom in 300 ccm Aether durch vollständige Absättigung mit Stickoxyd bereitet wird. Bei der Zugabe der ätherischen Nitrosylbromidlösung tritt sofort stürmische Stickstoffentwicklung ein, und die Reaktion ist beendet, wenn die gesamte α-Aminosäure in Lösung gegangen ist, was spätestens nach 2—3 Stunden erfolgt. Die braun gewordene Aetherlösung wurde dann mit wässeriger Bisulfitlösung zur Bindung von Spuren freien Broms und mit Wasser gewaschen. Um dem Aether die sauren Bestandteile zu entziehen, wird er längere Zeit mit 2,5 %iger Sodalösung durchgeschüttelt, und dann die ätherische Lösung (A) getrennt von der Sodalösung (B) aufgearbeitet.

(A) Aus der mit Chlorcalcium getrockneten Aetherlösung kristallisierten nach dem Verdampfen der Hauptmenge des Aethers Kristalle von zweierlei Struktur aus, von denen die größeren (lange Tafeln) ausgelesen wurden und sich durch Mischschmelzpunkt mit dem Kohlenwasserstoff Dipenylbutadiën vom Smp. 152° als mit diesem identisch erwiesen. Da von den nebenbei sich findenden Kristallen kein eindeutiger Schmelzpunkt genommen werden konnte, wurde die Gesamtmenge des durch Verdampfen des Aethers erhaltenen festen Gemisches (9,1 g) — in der Annahme, daß es ein Lacton enthält — mit 10 %iger alkoholischer Kalilauge 15 Minuten auf dem Wasserbade verseift und in die vierfache Menge Wasser gegossen. Nach dem Erkalten wurde von dem abgeschiedenen Diphenylbutadiën abfiltriert, die Lösung zur vollständigen Reinigung nochmals mit Aether ausgezogen und mit verdünnter 10 %iger Schwefel-

säure angesäuert, ausgeäthert und mit Chlorcalcium getrocknet. Aus der eingeengten Aetherlösung fielen neben ganz geringen Mengen von Schmieren derbe Kristalle aus, die bei 168° unter Aufschäumen schmelzen. Eine Mischprobe mit der Oxysäure IIb zeigt denselben Schmelzpunkt, sodaß die Identität der isolierten Säure festgelegt ist, und sich der Rückschluß ziehen läßt, daß das ursprünglich vorhandene Gemisch sich aus dem Lacton IIb und dem Kohlenwasserstoff Diphenylbutadiën zusammensetzt.

(B) Aus der Sodalösung fallen nach dem Verdunsten des im Wasser gelösten Aethers noch geringe Mengen Diphenylbutadiën aus. Von diesen wird abfiltriert und mit 10 %iger Schwefelsäure angesäuert. Dabei scheidet sich ein gelbbraunes schmieriges Harz ab, das mit Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet wird. Aus dieser Aetherlösung ließen sich durch Zusatz von Petroläther 7 g eines stark ungesättigt reagierenden Säuregemisches vom Smp. 125—50° neben ganz geringen Mengen Schmieren gewinnen. — In der Annahme, daß das Gemisch vielleicht cis-Oxysäuren enthält, wurde ein Teil mit Essigsäureanhydrid gekocht, jedoch konnte nach dem Lösen des Acetanhydrids kein sodaunlöslicher Bestandteil isoliert werden. — Deshalb wurde das Gemisch mit Aether, Petroläther fraktioniert kristallisiert. Hierbei war eine Rohtrennung in den hochschmelzenden, zuerst ausfallenden Bestandteil vom Smp. 186°, der sich mit der Oxysäure IIIa durch Mischschmelzpunkt identisch erwies, und eine von 135—45° schmelzende ungesättigt reagierende Fraktion möglich, die sich mit Aether Petroläther nicht weiter zerlegen ließ. Wohl aber konnte durch Fraktionieren mit Xylol eine geringe Menge einer bei 148/49° schmelzenden ungesättigten Säure isoliert werden, die beim Kochen mit Alkalien Benzaldehyd abspaltete, und sich durch die spätere Untersuchung als α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure zu erkennen gab.

Darstellung des Acetats der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure aus Oxysäure III a.[1])

2 g Oxysäure IIIa werden mit 50 ccm Eisessig und 50 Tropfen conc. Schwefelsäure unter Umrühren versetzt. Nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist Lösung eingetreten. Es wird mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und die Aetherlösung bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen und dann mit Chlorcalcium getrocknet. Aus der Aetherlösung werden nach dreimaligem Umkristallisieren aus Aether Petroläther, 1,6 g des Acetats der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure vom Smp. 152° erhalten, die sich mit der von Buschmann[2]) aus Oxysäure IIb mit Eisessig Schwefelsäure erhaltenen Acetylestersäure identisch erwies.

Verseifung des Acetats der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure zur α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure vom Smp. 148/49°.

0,7 g Acetylestersäure werden mit einer Mischung von 9 ccm Eisessig, 18 ccm Wasser und 10 Tropfen conc. Schwefelsäure versetzt und 8—9 Stunden im Oelbad auf 100° erwärmt. Höhere Temperatur bewirkt leicht Zersetzung unter Bildung von Diphenylbutadiën. Nach 2 Stunden tritt vollständige Lösung ein, und gegen Ende der Reaktion fallen geringe Mengen des Kohlenwasserstoffes aus, von denen heiß abfiltriert wird. Nach dem Erkalten und Stehen über Nacht scheidet sich die Hauptmenge der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure ab, die durch Umkristallisieren aus Xylol und nachherige Kristallisation aus Aether Petroläther in feinen Nädelchen vom Smp. 148/49° erhalten wird. Aus der Mutterlauge wird durch Zusatz von Wasser und nach

---

[1]) Die für die weiteren Versuche benutzte Oxysäure III a wurde durch Umlagerung des beim Abbau der γ-Aminosäure mit Nitrosylbromid entstehenden Lactons Ia mit 50 %iger alkoholischer Kalilauge nach dem Verfahren von Stoermer und Schenck, B. 60, 2583 (1927) gewonnen.

[2]) Stoermer und Schenck, B. 61, 2318 (1928).

einigem Stehen eine weitere Menge der Säure gewonnen, die aus Xylol und Aether-Petroläther umkristallisiert ebenfalls bei 148/49° schmilzt.

Die α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure ist ziemlich leicht löslich in Aether und Xylol. Schwer löslich in Petroläther. Sie spaltet beim Kochen mit Alkalien Benzaldehyd ab und entfärbt eine Bromchloroformlösung sofort.

Analyse:

C,H-Bestimmung:

0,2078 g Substanz	0,5804 g CO_2	0,1124 g H_2O
$C_{17}H_{16}O_3$ (268,13)	Ber.: 76,08 % C;	6,02 % H
	Gef.: 76,17 % C;	6,05 % H

Methylester der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure. F. P. 92/93°.

Der Methylester der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure wird erhalten durch Uebergießen der ungesättigten Oxysäure mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan. Durch Umkristallisieren aus Aether Petroläther schmilzt der Ester bei 92/93°. Er spaltet im Gegensatz zur freien Oxysäure beim Kochen mit Soda keinen Benzaldehyd ab.

Analyse:

C,H-Bestimmung:

0,2538 g Substanz	0,7119 g CO_2	0,1504 g H_2O
$C_{18}H_{18}O_3$ (282,14)	Ber.: 76,56 % C;	6,43 % H
	Gef.: 76,50 % C;	6,63 % H

Katalytische Hydrierung der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure.

0,6 g der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure werden in Aethylalkohol gelöst und in einer Schüttelente bei Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat als Katalysator hydriert. Die Hydrierung ist in einer halben Stunde beendet, und es wurden dabei 55 ccm Wasserstoff = 0,004934 g aufge-

nommen, was einem theoretischen Verbrauch von 2 Atomen Wasserstoff = 0,00429 g entspricht. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde durch Einengen der alkoholischen Lösung eine Säure erhalten, die bei 112° schmolz und sich durch Mischschmelzpunkt mit der von Buschmann[1]) durch Hydrierung des Acetats der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure und nachheriges Verseifen gewonnenen α-Benzoxyl-γ-phenyl-buttersäure identisch zeigte.

Ueberführung der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure in α,β-Dibenzalpropionsäure vom Smp. 168°.

0,4 g α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure wurden mit 4 g wasserfreiem Pyridin und 1 g Essigsäureanhydrid versetzt. Dabei färbt sich die Lösung zuerst gelb und wird nach 24stündigem Stehen in der Kälte dunkelfarbig. Das überschüssige Acetanhydrid wurde durch Zugabe von Wasser gelöst und dann verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Es fällt eine zähe schmierige Masse aus, die nach einigem Reiben mit dem Glasstabe vollkommen fest wird. Der so erhaltene gelblich gefärbte Körper wurde aus Alkohol und Wasser umkristallisiert und ergab schön ausgebildete hellgelbe Nädelchen vom Smp. 168°. Ein Mischschmelzpunkt mit synthetisch hergestellter α,β-Dibenzalpropionsäure zeigte keine Depression.

Acetylierung des Methylesters der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure zum Methylester des Acetats der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure.

0,27 g Methylester der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure wurden in 3 g getrocknetem Pyridin gelöst und 0,5 g Essigsäureanhydrid zugegeben. Es trat bald Verfärbung der Lösung ein, und nach zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde Wasser zum Lösen des überschüssigen

[1]) Stoermer und Schenck, B. 61, 2319 (1928).

Acetanhydrids zugesetzt. Dabei fiel ein schmieriger Körper aus, der nach einigem Stehen und Reiben mit dem Glasstabe erhärtete. Der abfiltrierte Körper wurde mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, um ihn von anhaftendem Pyridin zu befreien, und dann aus Aether Petroläther umkristallisiert. Er schmolz bei 87° und gibt mit dem von Schenck[1]) aus dem Acetat der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure und Diazomethan erhaltenen Ester keine Schmelzpunktdepression.

Einwirkung von Brom auf die α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure und Ueberführung in 1-Benzal-3-phenyl-isocrotonlacton vom Smp. 152°.

0,5 g der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure wurden in Chloroform gelöst und mit einer Bromchloroformlösung titriert, die 3,1 g Brom in 40 ccm Chloroform enthielt. Nach Zugabe von 3,93 ccm dieser Lösung blieb die Gelbfärbung bestehen. Der Verbrauch an Brom beträgt infolgedessen 0,3 g, was genau einer Addition von 2 g Brom pro Säuremolekel entspricht. Während der Titration ist eine deutliche Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar. Das Chloroform wurde im Vakuumexsikkator abgesaugt und hinterließ einen festen weißen bromhaltigen Körper, der trotz mehrfachen Umkristallisierens aus Aether Petroläther keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigte (F. P. 155—70°). Der feste Rückstand wurde mit gleichen Mengen Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat 20 Minuten auf freier Flamme gekocht. Von geringen Verunreinigungen wurde heiß abfiltriert, und dann Wasser zur Lösung des Acetanhydrids zugegeben. Nach dessen Auflösung hinterblieb ein rotgelbes zähes Oel, das trotz mehrfachen Waschens mit Wasser und Soda nicht fest erhalten werden konnte. Das Oel wurde deshalb mit kaltem Methylalkohol verrieben. Es hinterblieb ein gelbbrauner Körper, der mit heißem Methylalkohol aufgenommen wurde, und aus der Lösung kristallisierte das gelbe 1-Benzal-3-phenyl-isocrotonlacton, in kleinen federförmigen

[1]) Stoermer und Schenck, B. 61, 2318 (1928).

Nädelchen aus vom Smp. 152°, das mit synthetisch hergestelltem Lacton keine Schmelzpunktdepression ergab.

Einmal konnte neben dem Lacton eine geringe Menge einer ungesättigten Säure vom Smp. 168/69° isoliert werden, die unter allem Vorbehalt vielleicht als ein Derivat einer Dihydronaphtalincarbonsäure angesehen werden darf.

Beim Kochen einer Probe des Bromadditionsproduktes mit Natriumacetat in alkoholischer Lösung konnte das gelbe Lacton nicht isoliert werden. Es fiel dabei ein gelblicher Körper aus, der nach dem Umkristallisieren aus Methanol rein weiß erhalten wurde und einen Smp. von 179/80° zeigte. Der Körper ist bromfrei, unlöslich in Soda und Natronlauge, gesättigt gegen Kaliumpermanganat und gegen Brom.

Ueberführung des Acetats der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure in 1-Benzal-3-phenyl-isocrotonlacton.

Analog der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure wurde die Acetylestersäure mit Brom behandelt. 0,7 g Acetylestersäure in Chloroform gelöst addieren 0,36 g Brom (2,9 ccm einer Bromchloroformlösung, die 3,1 g Brom in 25 ccm Chloroform enthält), was ebenfalls einer Aufnahme von 2 Atomen Brom pro Säuremolekel entspricht. Auch hier ist während der Titration Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar. Nach dem Verdampfen des Chloroforms im Vakuumexsikkator hinterblieb ein dunkles Oel, das nicht fest erhalten werden konnte. Wurde dieses Bromadditionsprodukt wie im vorigen Versuch mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, so entstand ein intensiv gelb gefärbtes Oel, aus dem nach mehrmaligem Ausziehen mit kaltem Methanol das gelbe Lacton isoliert wurde. Das 1-Benzal-3-phenyl-isocrotonlacton wird aber aus dem öligen Bromadditionsprodukt leichter gewonnen, wenn man dieses 10 Minuten mit 10 %iger Sodalösung kocht. Dabei scheidet sich ein fester gelbroter Körper ab, der abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert sofort reines 1-Benzal-3-phenyl-isocrotonlacton gibt.

Versuche, die α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure mit Chromsäure zu oxydieren.

Die ungesättigte Oxysäure wurde sowohl in einer Lösung von Eisessig wie von Eisessig und Schwefelsäure als auch in einer Mischung von Eisessig, Schwefelsäure und Wasser mit der berechneten Menge Chromsäureanhydrid 5—30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die Grünfärbung des Lösungsmittels trat sehr schnell ein, und es war ein deutlicher Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar. Nach dem Erkalten wurde verdünnte Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion zugesetzt und mehrmals mit Aether längere Zeit ausgezogen. Aus dem Aetherauszug konnten lediglich geringe Mengen Diphenylbutadiën neben sehr wenig Schmieren isoliert werden. Selbst Spuren des gesuchten Phenyl-isocrotonphenons waren nicht durch die für es charakteristische Farbreaktion nachweisbar. Aus der Sodalösung wurde neben geringen Mengen Schmieren die α, β-Dibenzalpropionsäure erhalten.

Ueberführung des Acetats der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure in α-(α'-Chlorbenzyl)-β-benzalpropionsäure.

Durch eine Auflösung von 0,5 g Acetylestersäure in wasserfreiem Aether wurde 6 Stunden lang trockenes Salzsäuregas geleitet. Nach dem Verdunsten des Aethers im Vakuumexsikkator über Aetzkali wurde ein chlorhaltiger Körper erhalten, der bei 153—54° schmolz und mit dem Ausgangsmaterial eine Schmelzpunktdepression von 20° zeigte. Nach dem Umkristallisieren aus Aether Petroläther schmolz der Körper bei 156° und gab mit der von Buschmann[1]) hergestellten α-(α'-Chlorbenzyl)-β-benzalpropionsäure vom Smp. 156° keine Depression.

---

[1]) Stoermer und Schenck, B. 61, 2322 (1928).

Versuch der Ueberführung der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure selbst in α-(α'-Chlorbenzyl)-β-benzalpropionsäure.

Beim Versuch, die α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure analog oben beschriebener Reaktion durch sechsstündiges Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die entsprechende Chlorverbindung überzuführen, wurde unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Ueberführung des Methylesters der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure in den Methylester der α-(α'-Chlorbenzyl)-β-benzalpropionsäure.

0,5 g des Methylesters der ungesättigten Oxysäure wurden in einer wasserfreien ätherischen Pyridinlösung mit 0,3 g Thionylchlorid eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde Aether zugegeben und mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt. Aus der Aetherlösung hinterblieb nach dem Trocknen mit Chlorcalcium ein Oel, aus dem durch Behandeln mit Aether Petroläther einige feste Kristalle eines halogenhaltigen Körpers vom Smp. 97° erhalten wurden, die mit dem von Schenck[1]) durch Methylierung der α-(α'-Chlorbenzyl)-β-benzalpropionsäure mit Diazomethan gewonnenen Ester vom Smp. 98/99° keine Depression ergaben.

Einwirkung von trockenem Bromwasserstoff auf die α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure.

0,3 g der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure wurden in 30 ccm wasserfreiem Aether gelöst und durch die eisgekühlte Lösung ein langsamer Strom trockenen Bromwasserstoffs, der nach dem Verfahren von Ephraim[2]) aus Resorcin und Brom hergestellt wurde, bis zur Sättigung geleitet. Nach dem Stehen der gelblich gefärbten Lösung im geschlossenen Gefäß über Nacht wurde mit Wasser bis zur

[1]) Stoermer und Schenck, B. 61, 2322 (1928).
[2]) B. 61, 2164 (1928).

neutralen Reaktion gewaschen und dann mit wässeriger Thiosulfatlösung durchgeschüttelt. Aus der mit wasserfreiem Natriumsulfat getrockneten Aetherlösung hinterblieb ein gelblicher bromhaltiger Körper vom Smp. 164°, der nach dem Umkristallisieren aus Aether Petroläther rein weiß erhalten wurde und bei 167° unter Aufschäumen schmolz. Die gebromte Säure ist leicht löslich in Aether, schwer löslich in Petroläther.

Analysen:

a) Brombestimmung nach Carius:

0,1523 g Substanz 0,0856 g AgBr
$C_{17}H_{15}O_2Br$ (331,04) Ber.: 24,14 % Br
Gef.: 23,92 % Br

b) C, H-Bestimmung:

0,2641 g Substanz 0,5956 g CO_2 0,1112 g H_2O
$C_{17}H_{15}O_2Br$ (331,04) Ber.: 61,62 % C; 4,57 % H
Gef.: 61,51 % C; 4,71 % H

Veresterung der α-(α'-Brombenzyl)-β-benzalpropionsäure mit Diazomethan.

0,5 g der gebromten Säure wurden mit ätherischer Diazomethanlösung übergossen. Nach dem Verdunsten des Aethers kristallisiert der Ester in langen weißen Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus Aether Petroläther bei 118/19° schmelzen. Der Ester gibt beim Kochen mit Soda keinen Benzaldehyd ab.

Analysen:

a) Brombestimmung nach Carius:

0,1402 g Substanz 0,0758 g AgBr
$C_{18}H_{17}O_2Br$ (345,06) Ber.: 23,16 % Br
Gef.: 23,01 % Br

b) C, H-Bestimmung:

0,2583 g Substanz 0,5912 g CO_2 0,1164 g H_2O
$C_{18}H_{17}O_2Br$ (345,06) Ber.: 62,60 % C; 4,97 % H
Gef.: 62,42 % C; 5,04 % H.

Versuche, die α-(α'-Brombenzyl)-β-Benzalpropionsäure bzw. ihren Ester in die α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure bzw. deren Ester überzuführen.

0,2 g der gebromten Säure und 0,2 g des gebromten Esters wurden je in 20 ccm Methanol gelöst, 2 ccm Wasser zugegeben und 48 Stunden auf der Schüttelmaschine mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt. Es konnte keine Bromsilberabscheidung beobachtet werden und nach dem Abfiltrieren des Silberoxyds wurden nach dem Verdampfen des Lösungsmittels die unveränderten Ausgangsmaterialien zurückgewonnen.

Verseifung der α-(α'-Brombenzyl)-β-benzalpropionsäure.

0,7 g gebromte Säure wurden analog der Verseifung der Acetylestersäure mit einer Mischung von 9 ccm Eisessig, 18 ccm Wasser und 10 Tropfen conc. Schwefelsäure 8 Stunden im Oelbad auf 100° erwärmt. Die gebromte Säure geht nach einiger Zeit in Lösung, und gegen Ende der Reaktion scheiden sich geringe Mengen Diphenylbutadiën ab, von denen heiß abfiltriert wird. Beim Erkalten fällt die Hauptmenge der α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure aus, während der Rest mit Wasser aus der Mutterlauge abgeschieden wird. Der erhaltene Körper wurde zweimal aus Xylol und zweimal aus Aether Petroläther umkristallisiert und schmilzt dann bei 148/49°. Er ist halogenfrei und gibt mit der durch Verseifen der Acetylestersäure erhaltenen α-Benzoxyl-β-benzalpropionsäure keine Schmelzpunktdepression.

Darstellung der α-(α'-Brombenzyl)-β-Benzalpropionsäure aus Oxysäure II b.

In eine Suspension von 2 g Oxysäure IIb in 40 ccm absolutem Aether wurde unter Kühlung trockener Bromwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei tritt nach

einiger Zeit vollkommene Auflösung der Oxysäure IIb ein. Die gelbliche Lösung wird über Nacht stehen gelassen, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion und dann mit verdünnter Natriumthiosulfatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat wird Petroläther zugesetzt, und aus der Lösung kristallisiert ein gelblich gefärbter Körper vom Smp. 158—60°, der nach mehrmaligem Umkristallisieren rein bei 167° schmilzt. Eine Mischprobe mit α-(α'-Brombenzyl)-β-benzalpropionsäure ergibt keine Schmelzpunktdepression.

Darstellung der α-(α'-Brombenzyl)-β-benzalpropionsäure aus Oxysäure III a.

0,5 g Oxysäure IIIa wurden mit 20 ccm wasserfreiem Aether aufgenommen und trockenes Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sich die Oxysäure allmählich auflöst. Dann wurden im Vakuumexsikkator über Aetzkali der Aether und der überschüssige Bromwasserstoff abgesaugt. Es hinterbleiben Kristalle, die in geringe Mengen eines gelben Oels eingebettet sind. Die Kristalle können durch Waschen mit einer Mischung von Aether Petroläther rein erhalten werden. Sie schmelzen nach dem Umkristallsieren bei 167° und geben mit α-(α'-Brombenzyl)-β-benzalpropionsäure keine Depression des Schmelzpunktes.

Wurde bei der Reaktion das Einleiten des Bromwasserstoffs längere Zeit fortgesetzt, so entstanden nur Schmieren, die nicht fest erhalten werden konnten, und aus denen sich kein Umlagerungsprodukt isolieren ließ.

Verhalten der gebromten Säure gegen Alkalien.

Beim Kochen mit Alkalien gibt die gebromte Säure Benzaldehyd ab. Die gebromte Säure wurde 20 Minuten mit 10 %iger Sodalösung gekocht und dann in die alkalische Lösung solange Wasserdampf eingeleitet, bis kein Benzaldehyd mehr überging. Dann wurde die alkalische Lösung

ausgeäthert. Aus dem Aether fiel ein fester Körper aus, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 152° schmolz und sich durch Mischschmelzpunkt mit dem Kohlenwasserstoff Diphenylbutadiën mit diesem identisch zeigte. Die alkalische Lösung wurde mit 10 %iger Schwefelsäure angesäuert und die ausgefallene Säure mit Aether aufgenommen. Aus der Aetherlösung konnte nach dem Umkristallisieren aus Aether Petroläther eine bei 168° unter Aufschäumen schmelzende Säure gewonnen werden, die durch Mischschmelzpunkt mit der Oxysäure IIb als mit dieser identisch befunden wurde.

Herrn Professor Dr. R. Stoermer spreche ich für die vielen Anregungen, die ich durch ihn erhalten habe, und für das stete Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen ganz ergebenen Dank aus.

Lebenslauf.

Am 7. Juli 1903 wurde ich, Werner Wilhelm Emil Paul Keller, als Sohn des Chemikers Dr. Ferdinand Keller und seiner Frau Charlotte, geb. Kurzenberger, in Karlsruhe i/B. geboren. Ich besitze die Staatsangehörigkeit von Baden und Hessen und bin evangelischer Konfession. Nach dreijährigem Besuch einer Vorschule trat ich Ostern 1912 in die Oberrealschule zu Offenbach a/M. ein und legte dort Ostern 1921 mein Abiturientenexamen ab. Vom S.-S. 1921 bis W.-S. 23/24 besuchte ich zum Studium der Chemie die Universität München und siedelte dann zur Universität Würzburg über, wo ich im W.-S. 24/25 mein erstes Verbandsexamen bestand. Ab W.-S. 25/26 setzte ich mein Studium an der Rostocker Universität fort und bestand im S.-S. 26 mein zweites Verbandsexamen. Daran anschließend bearbeitete ich die vorliegende Dissertation.